



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202002078 中图分类号 X703 文献标识码 A

马茜茜, 吴天威, 赵明月, 等. ATP@Fe₃O₄ 复合材料催化过硫酸盐降解四环素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2463-2473.
MA Xixi, WU Tianwei, ZHAO Mingyue, et al. Catalytic degradation of tetracycline by ATP@Fe₃O₄ composite material activated persulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2463-2473.

ATP@Fe₃O₄ 复合材料催化过硫酸盐降解四环素

马茜茜¹, 吴天威¹, 赵明月¹, 侯建华^{1,2}, 王圣森^{1,2}, 封克^{1,2}, 王小治^{1,2,*}

1. 扬州大学环境科学与工程学院, 扬州 225127

2. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095

第一作者: 马茜茜(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境新材料的开发与应用。E-mail: 501664156@qq.com

*通信作者: 王小治(1975—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水土环境修复。E-mail: xzwang@yzu.edu.cn

摘要 通过共沉淀法将四氧化三铁(Fe₃O₄)纳米粒子负载于凹凸棒土(ATP)制备出兼具吸附与催化性能的非均相类芬顿催化剂 ATP@Fe₃O₄。采用 SEM(扫描电子显微镜)、XRD(X射线衍射)、XPS(X射线光电子能谱)、VSM(振动磁强计) 等对材料的结构进行了表征分析, 并研究了其对催化过硫酸盐(PS)降解四环素(TC)的效果。结果表明, ATP@Fe₃O₄ 复合材料是活化过硫酸盐(PS)生成硫酸根自由基(SO₄⁻)强有力的催化剂, 可大幅提高 PS 对水溶液中四环素的降解能力。当 PS 浓度为 10 mmol·L⁻¹、ATP@Fe₃O₄ 投加量为 1.5 g·L⁻¹, 其对 pH=3.9 的 80 mg·L⁻¹ 四环素溶液的降解率在 90 min 可达 98.75%。负载于 ATP 表面的 Fe₃O₄ 粒子和部分溶解于水中的 Fe²⁺ 共同催化 PS 生成 SO₄⁻, 将 TC 氧化为 CO₂、H₂O 和中间体, 是 ATP@Fe₃O₄/PS 体系去除四环素的主要机理。以上研究结果可为催化材料的应用提供参考。

关键词 ATP; Fe₃O₄; 共沉淀法; 催化剂; 过硫酸盐; 降解四环素

基于羟基自由基反应的高级氧化技术(AOPs)已被广泛应用于去除持久性有机污染物^[1]。然而, 均相催化体系有许多缺点, 且所生成的铁泥会对环境造成二次污染^[2]。与均相类芬顿催化剂相比, 非均相类芬顿催化技术越来越受到青睐, 特别是纳米磁铁矿(Fe₃O₄)被认为是一种有潜力的催化剂^[3-4]。为了克服 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的团聚, 提高催化降解性能, 有研究学者将 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子与多孔载体材料, 如沸石^[5]、石墨烯^[6]、多壁碳纳米管^[7]、活性炭^[8] 等进行结合。

凹凸棒土(ATP)是一种天然的水合铝镁硅酸盐矿物, 具有棒状形态以及较大的比表面积和较强的吸附性能^[9]。尽管 ATP 对水中的金属和有机污染物有良好的吸附能力^[10], 但却不具备催化性能。本课题组已成功地将 Fe₃O₄ 与 ATP 结合制备出 ATP@Fe₃O₄ 复合材料, 并证实其是 H₂O₂ 强有力的催化剂, 不仅同时具有吸附和催化性能, 且因其具有磁性, 从而便于从溶液中分离回收^[11]。

随着高级氧化技术的不断发展, 硫酸根自由基(SO₄⁻)有替代羟基自由基(·OH)的趋势, 其主要由过硫酸盐(PS)分解而来, 因此, 简便易得。相比于·OH, SO₄⁻具有更高的氧化还原电位, 且 SO₄⁻与难降解的有机物之间发生的是电子转移反应, 所以在体系中的寿命比·OH 更长^[12]。到目前为止, 有关 ATP@Fe₃O₄/PS 体系降解有机污染物的研究鲜见报道。

收稿日期: 2020-02-15; 录用日期: 2020-05-03

基金项目: 江苏省现代农业项目(BE2018328); 江苏省六大人才高峰创新团队项目(2018-TD-JNHB-012); 扬州大学优秀教学团队项目

由于我国医药行业和养殖业中四环素类抗生素的大量使用,造成水体中四环素含量较高,增加了环境的生态风险。本研究选择四环素(tetracycline)作为目标污染物,探讨了ATP@Fe₃O₄复合材料的制备及其催化过硫酸盐(persulfate)降解四环素的效果及其相关机理,以期催化材料的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

凹凸棒土(ATP)购自中国江苏省盱眙黏土技术有限公司;六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、甲醇、过硫酸钠(Na₂S₂O₈)、高纯度压缩氮气(N₂)、乙腈和草酸均购自扬州试剂有限公司;四环素(TC)购自上海阿拉丁生物化学技术有限公司。实验中所有试剂均为分析纯。

1.2 ATP@Fe₃O₄复合材料的制备

将ATP(2.0 g)加入到盛有去离子水的锥形瓶中,搅拌6~12 h,然后滴加NaOH,调节悬浮液的pH至8,再通入N₂气流鼓泡30 min,以除去溶解的O₂。将20 mL 0.6 mol·L⁻¹ FeSO₄溶液和20 mL 0.8 mol·L⁻¹ FeCl₃溶液依次逐滴加入烧瓶中,超声处理30 min后,调节溶液pH至10,再在70 °C水浴中继续搅拌2 h。最后,用去离子水和乙醇交替洗涤沉淀,以除去游离的离子,在70 °C真空干燥24 h,即得到ATP@Fe₃O₄复合材料,室温储存于干燥器中备用。

1.3 材料的催化性能测试

通过催化PS降解TC的效果来评价材料的催化性能。由于ATP具有吸附性能,因此,在降解之前,进行如下吸附平衡实验:取50 mL 80 mg·L⁻¹ TC溶液置于150 mL锥形瓶中,向其中加入1.5 g·L⁻¹催化材料后,放置在25 °C恒温振荡器中,以150 r·min⁻¹摇动,开始吸附实验。每隔一段时间取一定的反应液,经0.1 μm滤膜过滤后,测定滤液中TC的浓度。每次实验重复3次。

在进行批量催化降解TC实验时,将50 mL 80 mg·L⁻¹ TC溶液置于一系列锥形瓶中,向其中加入不同质量(25~100 mg)的ATP@Fe₃O₄,并调节pH至3.0~9.0,放置在25 °C恒温振荡器中,以150 r·min⁻¹摇动。反应达到吸附平衡后,将不同浓度(2~20 mmol·L⁻¹)的PS溶液加入到反应体系中,开始降解反应,并将此时视为初始时间t₀,初始浓度C₀。在降解反应5、10、20、40、60、90 min时取样,样品经0.1 μm滤膜后,测定滤液中TC的浓度。所有实验均重复3次。

1.4 材料的表征及其测定方法

微观形貌采用日本日立S-4800 II场发射SEM(扫描电子显微镜)和美国FEI Tecnai G2 F30场发射HTEM(透射电镜)进行观察。材料结构采用德国Bruker AXS D8 Advance多晶X射线衍射仪(Cu Kα radiation at 40 kV and 40 mA)获得XRD(X射线衍射)数据。使用X射线能量色散光谱仪(Thermo Electron Corporation)以AlKα辐射作为激发源测量EDX。采用美国ESCALAB 250 Xi X光电子能谱仪进行XPS(X射线光电子能谱)分析。材料的磁化强度采用VSM-EV7振动样品磁强计进行测定。使用高效液相色谱法(HPLC, Hitachi L-2455)测定四环素(TC)浓度。采用日本TOC-LCPN分析仪来测定催化反应过程中四环素(TC)矿化成CO₂和H₂O的效率。采用邻菲罗啉分子吸收光谱法和原子吸收光谱测定反应过程中Fe²⁺和溶出铁的浓度。

1.5 数据分析方法

根据高效液相色谱峰面积所对应的四环素浓度计算去除率,计算方法如式(1)所示。

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:α为去除率;C₀为初始四环素溶液的浓度,mg·L⁻¹;C为吸附或降解后四环素溶液的浓度,mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

1) 扫描电子显微镜分析。由图1可见, ATP为长约200 nm, 直径约30 nm的棒状结构, 表面较光滑; Fe₃O₄粒子的粒径约为20 nm, 呈现团聚的状态; ATP@Fe₃O₄复合材料中ATP表面粗糙, 凸起明显, 这表明Fe₃O₄纳米粒子成功负载于ATP表面, 与此同时, 也减少了Fe₃O₄纳米粒子团聚的现象。

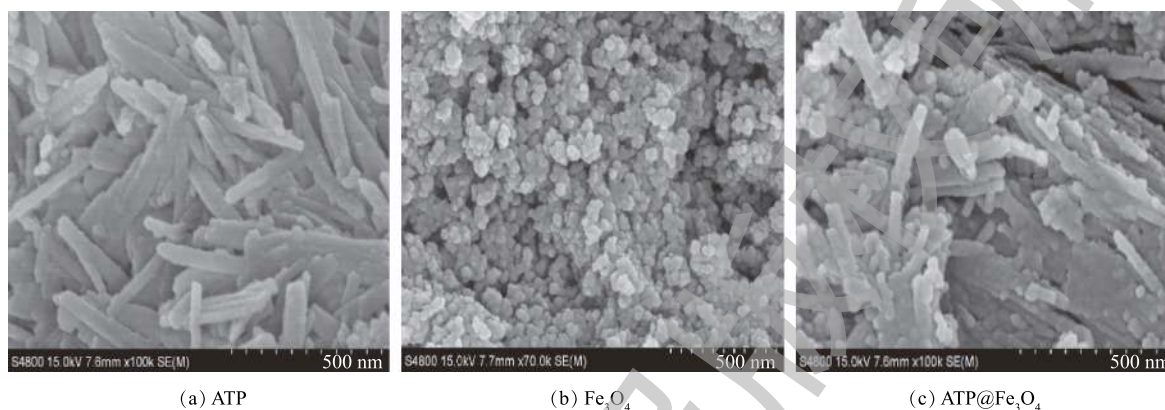


图1 ATP、Fe₃O₄和ATP@Fe₃O₄的SEM图

Fig. 1 Typical SEM images of ATP, Fe₃O₄ and ATP@Fe₃O₄

2) X射线衍射分析。图2为ATP、Fe₃O₄和ATP@Fe₃O₄的XRD图谱。2 θ =19.8°处的峰对应于ATP的特征峰^[13]; 2 θ 为30.1°(220)、35.5°(311)、43.1°(400)、54.6°(422)、56.9°(511)和62.6°(440)处的尖峰对应于立方相Fe₃O₄的特征峰^[14]。在ATP@Fe₃O₄中, 既保留了ATP的特征峰, 又观察到Fe₃O₄的特征峰, 这表明Fe₃O₄纳米粒子成功负载到ATP上, 且负载过程中没有破坏ATP的特征结构, 这与SEM结果一致。

3) 透射电镜分析。由图3(a)可见, ATP@Fe₃O₄的结构及粒径大小与SEM表征结果一致。由ATP@Fe₃O₄的元素组成分析结果(图3(b)~图3(f))可知, ATP@Fe₃O₄材料中含有Fe、O、Si、Al和Mg元素, 相应的含量分别为29.51%、45.34%、16.86%、4.24%和3.09%。综上所述, Fe₃O₄成功地负载在ATP表面。

4) X射线光电子能谱分析。由图4(a)可见, Al2p、Si2p、O1s、Fe2p、Mg1s分别在85.08、110.08、537.58、738.58、1309.08 eV处出峰。由Fe2p结合能的分峰拟合(图4(b))可见, 出现在结合能710.04 eV和724.58 eV处的XPS峰分别代表八面体Fe³⁺和八面体配位的Fe²⁺^[15]。在结合能712.06 eV处出现的峰代表Fe³⁺, 且在718.62 eV处产生相应Fe³⁺的卫星峰, 这也进一步论证了Fe³⁺和Fe²⁺负载于ATP表面。由O1s结合能的分峰拟合(图4(c))可见, XPS峰分别出现在530.23、531.48、532.2和533.07 eV处。530.23 eV处对应于Fe₃O₄的晶格氧^[16], 531.48 eV和532.2 eV的峰分别对应于单氧原子(H—O)以及单齿和双齿氧(Si—O—Si)^[17], 533.07 eV处的峰对应的是存在于双齿配位键(O—C=O)中的氧^[18], 其在氧化反应中起着重要的作用。

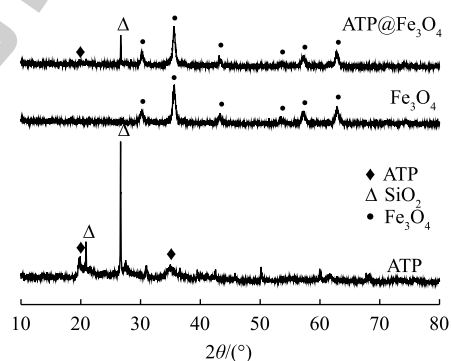


图2 ATP、Fe₃O₄和ATP@Fe₃O₄的XRD图

Fig. 2 XRD patterns for ATP, Fe₃O₄ and ATP@Fe₃O₄

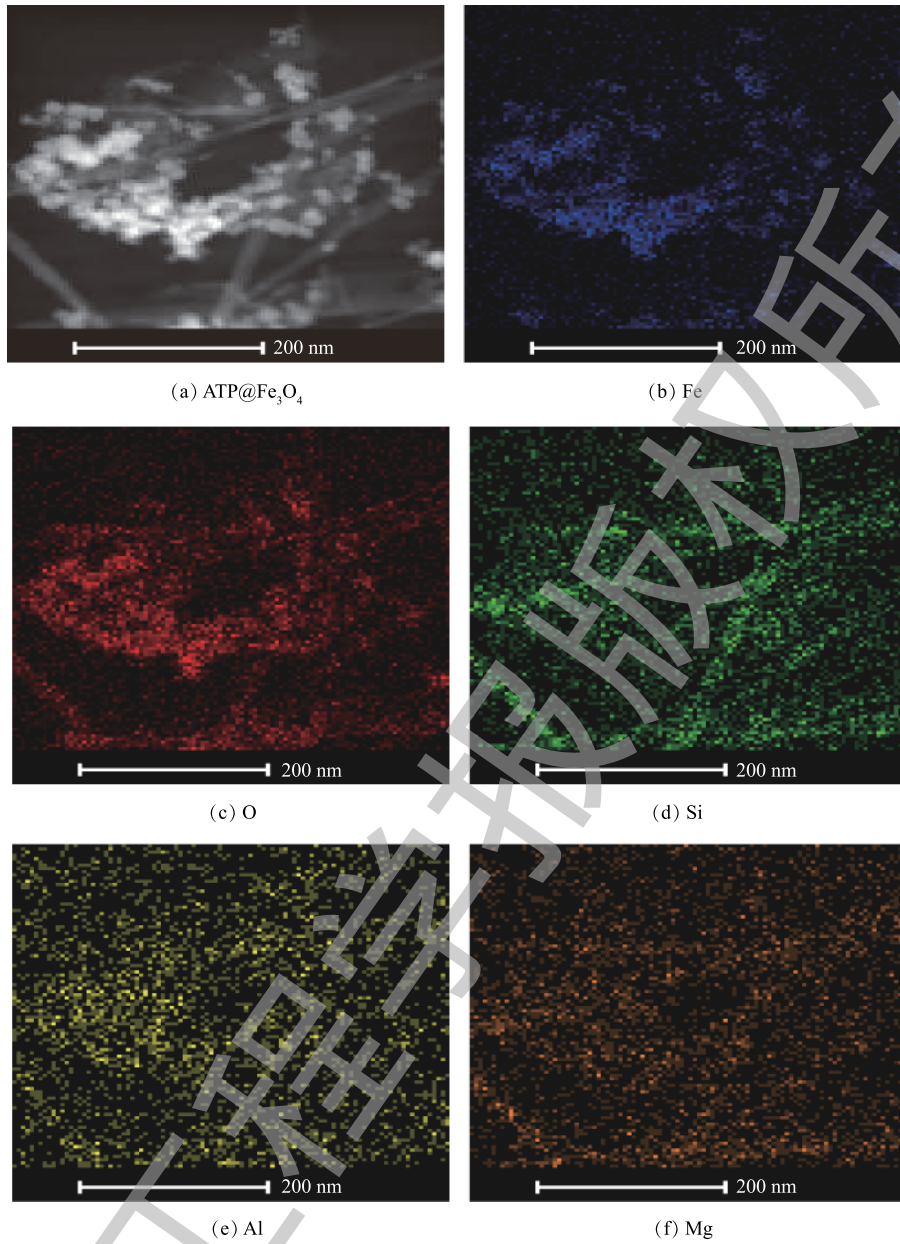


图3 ATP@Fe₃O₄ 的高分辨透射电子显微镜图和 Fe、O、Si、Al、Mg 元素的映射图像
 Fig. 3 HRTEM images of ATP@Fe₃O₄ and the corresponding EDX elemental mapping of iron, oxygen, silicon, aluminum, magnesium

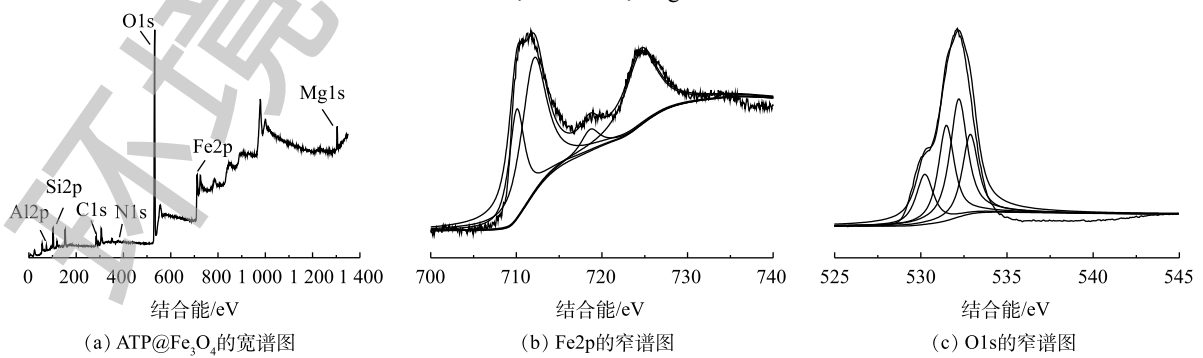


图4 ATP@Fe₃O₄ 的 XPS 图
 Fig. 4 XPS spectra of ATP@Fe₃O₄

5) 磁滞曲线分析。如图 5 所示, Fe₃O₄ 和 ATP@Fe₃O₄ 对应的 2 条磁化曲线均表现出几乎为零的剩磁和矫顽力, 这说明 ATP@Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄ 一样具有超顺磁性^[19]。而 ATP@Fe₃O₄ 的最大磁感应强度为 2.6×10^{-3} T, 小于 Fe₃O₄ 的最大磁感应强度 4.0×10^{-3} T, 这归因于复合材料中 ATP 的“稀释”作用^[20]。ATP@Fe₃O₄ 具有磁性的这一特性也表明了其具有回收利用的潜质。

2.2 ATP@Fe₃O₄ 对 TC 的吸附和降解

ATP@Fe₃O₄ 复合材料对 TC 吸附和降解的影响如图 6 所示。ATP@Fe₃O₄ 复合材料对 TC 的吸附效果如图 6(a) 所示。在实验的前 30 min 内吸附较快, 30 min 后吸附缓慢, 在 60 min 时基本达到吸附平衡, 这主要是由于 ATP 表面的吸附位点逐渐被占据, 吸附容量逐渐达到平稳, 最终吸附达到饱和状态时, 吸附量便不再增加^[21], 此时 ATP@Fe₃O₄ 对 TC 的吸附率为 41%。而 Fe₃O₄ 对 TC 的吸附影响较小, TC 自然降解率可以忽略不计。因此, 60 min 可以被认为是本实验条件下的最佳吸附时间。

ATP@Fe₃O₄ 催化 PS 降解 TC 的结果如图 6(b) 所示, 90 min 后在 ATP@Fe₃O₄/PS 体系中 TC 的降解效率达到 98.75%, 显著高于 Fe₃O₄/PS 体系对应的 48.61%, 这是由于在类芬顿反应中, 非均相催化剂所释放的 Fe²⁺ 的量是催化 PS 产生 SO₄^{•-} 的关键^[22]。ATP@Fe₃O₄ 中 ATP 的存在减小了 Fe₃O₄ 粒子间的相互作用, 从而更好地释放 Fe²⁺, 相反地, 对于纯 Fe₃O₄, 由于粒子间的相互作用而团聚, 阻碍了 Fe²⁺ 的产生。除此之外, PS 本身对 TC 的降解率仅为 7.72%, 这表明 ATP@Fe₃O₄ 复合材料是活化 PS 强有力的催化剂。

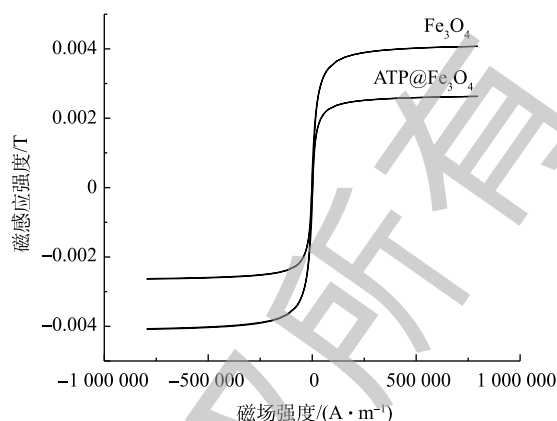


图 5 Fe₃O₄ 和 ATP@Fe₃O₄ 的磁化曲线

Fig. 5 Magnetization curves of Fe₃O₄ and ATP@Fe₃O₄

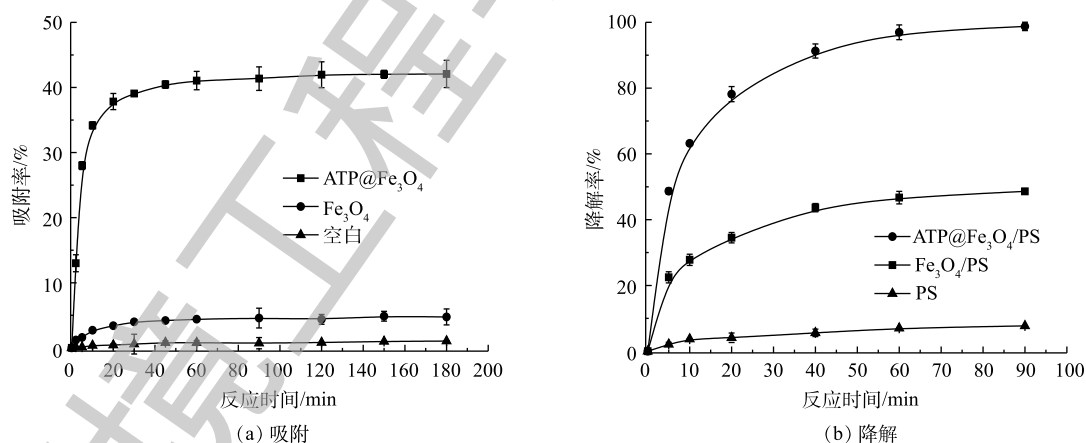


图 6 ATP@Fe₃O₄ 对 TC 的吸附和降解的影响

Fig. 6 Effects of adsorption and degradation of TC by ATP@Fe₃O₄

2.3 单因素影响分析

1) 初始 pH 对 ATP@Fe₃O₄/PS 体系去除四环素的影响。溶液的初始 pH 是影响类芬顿氧化反应的重要因素之一^[23]。由图 7(a) 和图 7(b) 中可以看到, 无论在吸附还是降解阶段, ATP@Fe₃O₄ 对 TC 的去除率均是随着 pH 的增加而下降(四环素原液的 pH=3.9)。溶液的 pH 会影响 Fe₃O₄ 中 Fe²⁺ 的释放以及氧化剂的活性和稳定性, 进而影响有机污染物的去除率。在 pH=3.0 的 TC 溶液中, 复合

材料中 Fe^{2+} 更容易活化 PS 产生 SO_4^- ; 而在较高 pH 条件下的低降解率可归因于 Fe^{3+} 沉淀物在催化剂表面上的吸附所致。总体来看, 当降解反应进行 60 min 时, 即使是 pH=9.0 的溶液中, TC 的降解率也接近 80%, 这表明 $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系对 TC 具有良好的降解能力。反应后溶液 pH 如图 7(c) 所示, 初始溶液为酸性时, 反应后溶液的 pH 略有升高, 是由于存在的凹凸棒土表面带负电荷中和了部分 H^+ ; 初始溶液为碱性时, 反应后溶液的 pH 略有降低, 这归因于 Fe^{3+} 形成沉淀物消耗了 OH^- 。尽管如此, 反应前后溶液 pH 变化不大。此外, TC 溶液本身的 pH=3.9, 与 pH=3.0 时系统的降解效率相接近, 因此无需预先调节 TC 溶液的 pH, 这也为实际应用中调节废水的 pH 提供理论依据和参考。

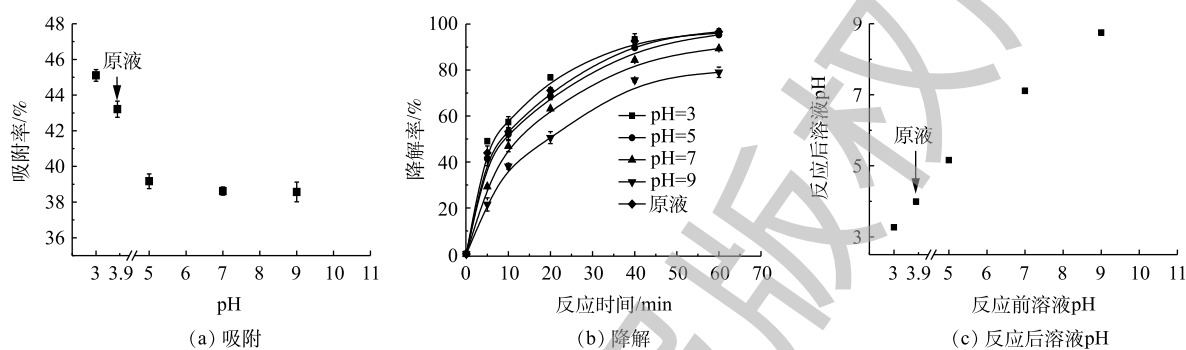


图 7 pH 对 $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系去除四环素的影响

Fig. 7 Effects of pH on TC removal by $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ system

2) 过硫酸盐浓度对 $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系去除四环素的影响。由图 8(a) 可知, 由于在不同过硫酸盐浓度的体系中, 复合材料的投加量是固定的, 所以达到吸附平衡时 TC 的吸附率基本相同。而在降解反应中 (图 8(b)), TC 的降解率随着 PS 浓度的增加而逐步提高, 这是由于在较高的 PS 浓度下, 会产生更多的 SO_4^- 来降解 TC。降解反应 60 min 后, 在 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS 体系中, TC 的降解率与 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS 体系大致相同, 这归因于溶液中过量的 PS 充当了自由基的清除剂, 从而抑制了 TC 的降解^[24]。综上所述, 过硫酸盐的最佳浓度应为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

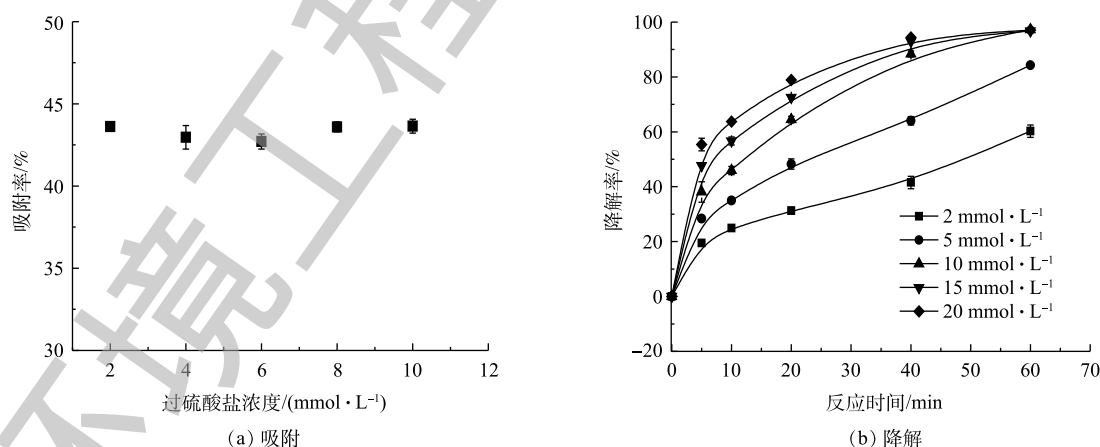


图 8 过硫酸盐浓度对 $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系去除四环素的影响

Fig. 8 Effects of initial PS concentration on TC removal by $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ system

3) 催化剂投加量对 $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 体系去除四环素的影响。由图 9(a) 可知, 在前 60 min 的吸附中, $\text{ATP@Fe}_3\text{O}_4$ 材料投加量越大, 对 TC 的吸附效果越好。由图 9(b) 可知, TC 的降解率随降解时间的延长而增加。当降解反应 60 min 时, 复合材料投加量从 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相应的四环

素降解率由 89.3% 提高到 97.6%，这是由于催化剂表面积的增加，为 PS 提供了更多的活性位点，从而产生了更多的 SO₄⁻。但是催化剂的进一步增加 (1.5 g·L⁻¹ 增加到 2.0 g·L⁻¹) 没有显著提高 TC 的降解率，是因为过量的 PS 充当了自由基清除剂^[25]。综上所述，并结合经济角度考虑，复合材料的最佳投加量为 1.5 g·L⁻¹。

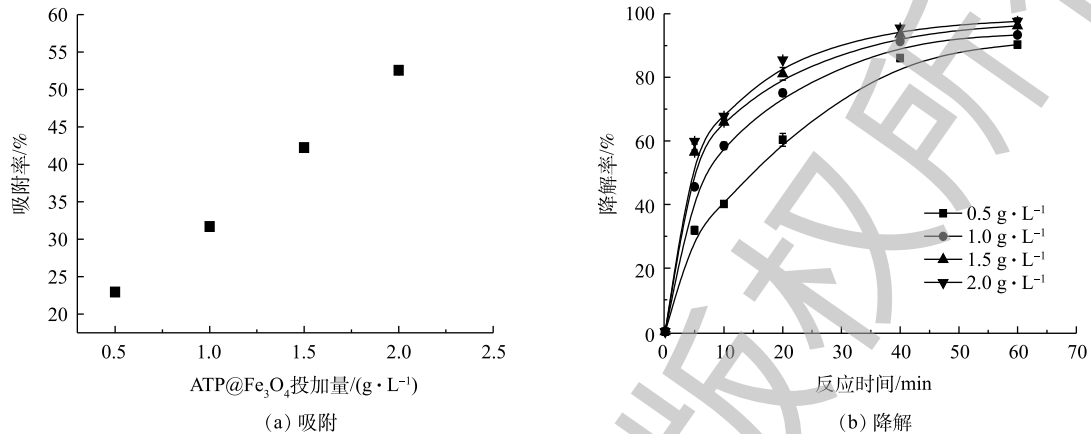


图 9 催化剂投加量对 ATP@Fe₃O₄/PS 体系去除四环素的影响

Fig. 9 Effects of the catalyst dosage on TC removal by ATP@Fe₃O₄/PS system

4) ATP@Fe₃O₄/PS 体系吸附降解四环素过程中铁离子的溶出。如图 10 所示，在材料吸附降解四环素过程中，随着反应时间的增加，Fe²⁺的浓度呈现先升高后降低的趋势，总铁离子和 Fe³⁺则是逐渐升高。在前 60 min 的吸附中，Fe²⁺浓度不断升高并达到峰值 1.38 mg·L⁻¹。当 PS 加入后，Fe²⁺被 PS 消耗产生 SO₄⁻和 Fe³⁺，从而导致 Fe²⁺不断地减少和 Fe³⁺浓度不断升高。随着催化降解反应的结束，Fe²⁺和 Fe³⁺的浓度均趋于平缓。在降解过程中，尽管溶液中总铁离子浓度逐渐上升，但是溶出的铁离子为 4.29 mg·L⁻¹，仅仅占 1.5 g·L⁻¹ 复合材料所铁含量的 0.94%，这说明该复合材料较稳定，具有重复利用的潜质。

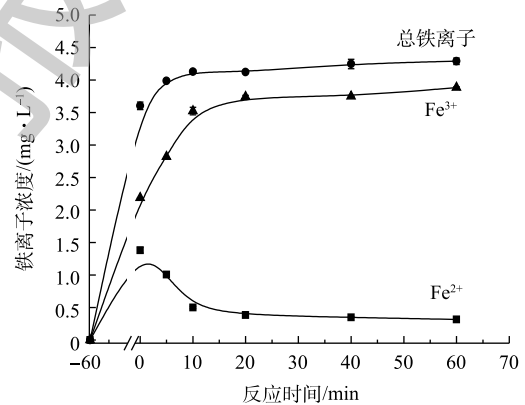


图 10 材料吸附降解四环素过程中总铁离子、Fe³⁺和 Fe²⁺的变化

Fig. 10 Variation of the dissolved iron, ferric ion and ferrous ion in the solution during TC degradation

2.4 ATP@Fe₃O₄/PS 体系降解四环素的反应机制

硫酸根自由基 (SO₄⁻) 可以将四环素 (TC) 氧化为 CO₂ 和 H₂O，因此，TOC 在一定程度上反映了 TC 的降解过程^[26]。ATP@Fe₃O₄/PS 体系降解四环素的反应机制见图 11。由图 11(a) 可知，在降解 60 min 后，TC 的降解率高达 97%，同时 TOC 的去除率约为 50%，表明 50% 的 TC 被活性自由基氧化为 CO₂ 和 H₂O^[27]，一部分四环素被自由基攻击后产生了中间体，这还需要进一步的研究确定。

众所周知，高级氧化技术 (AOP) 是基于自由基与有机污染物的反应^[28]。为了研究 ATP@Fe₃O₄/PS 体系中的活性物质，向体系中加入自由基清除剂进行淬灭实验。由于甲醇 (MeOH) 可与硫酸根自由基 (SO₄⁻) 和羟基自由基 (·OH) 快速反应，而叔丁醇 (TBA) 与 ·OH 反应比 SO₄⁻ 快，可选择性地淬灭体系中的 ·OH，因此，采用 MeOH 和 TBA 分别作为 SO₄⁻ 和 ·OH 的淬灭剂。结果如图 11(b) 所示，在添

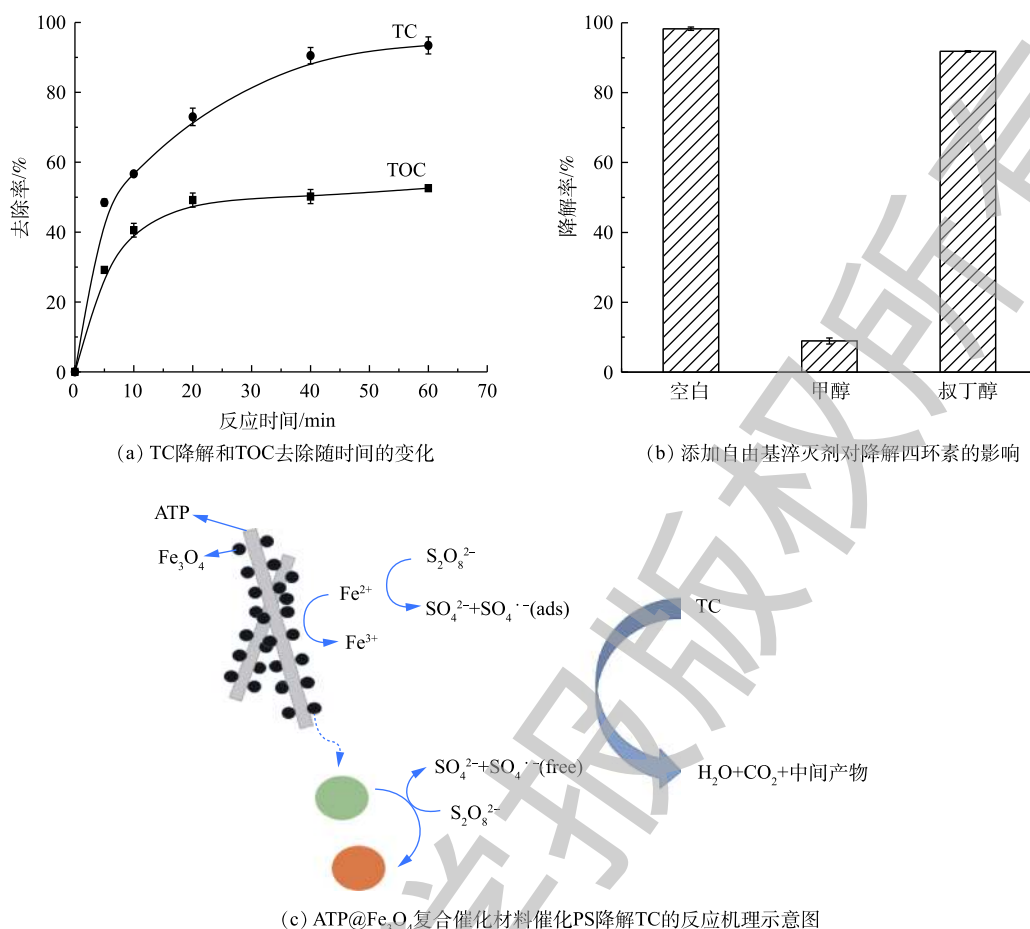


图 11 ATP@Fe₃O₄ 复合催化材料催化 PS 降解 TC 的反应机制相关图示

Fig. 11 Related diagrams of the reaction mechanism of the PS activated by ATP@Fe₃O₄ catalyst for TC degradation

加甲醇、叔丁醇的体系中，四环素降解率分别为 8.92%、91.80%，表明系统中的起主要作用的自由基是SO₄⁻。而存在的少量羟基自由基·OH是由于SO₄⁻的存在使自由基相互转化而生成·OH，该·OH的氧化电位比SO₄⁻稍高^[29]。反应如式(2)所示。



根据上述结论，提出了ATP@Fe₃O₄活化PS的反应机理。如图11(c)所示，当最初的S₂O₈²⁻分子被吸附在ATP@Fe₃O₄的表面上时，负载于ATP表面的Fe₃O₄粒子和部分溶解于水中的Fe²⁺共同催化PS生成SO₄⁻，由此TC被SO₄⁻氧化为CO₂、H₂O和中间体。

3 结论

1) 采用共沉淀法将Fe₃O₄纳米粒子与ATP结合，成功合成了同时具备吸附与催化性能的非均相类芬顿催化剂ATP@Fe₃O₄。制备的ATP@Fe₃O₄具有超顺磁性，有回收利用的潜质。

2) ATP@Fe₃O₄是活化过硫酸盐(PS)生成硫酸根自由基(SO₄⁻)强有力的催化剂，且ATP@Fe₃O₄/PS体系显示出良好的去除水溶液中四环素(TC)的能力，该体系的去除机理为：负载于ATP表面的Fe₃O₄粒子和部分溶解于水中的Fe²⁺共同催化PS生成SO₄⁻，将TC氧化为CO₂、H₂O和中间体。

3) 溶液的pH、过硫酸盐浓度以及催化剂投加量均影响ATP@Fe₃O₄/PS体系对四环素的去除效果。当PS浓度为10 mmol·L⁻¹、ATP@Fe₃O₄投加量为1.5 g·L⁻¹、四环素溶液pH为3.9时，ATP@Fe₃O₄/PS体系去除四环素的效果最佳，去除率可达98.75%。

参 考 文 献

- [1] HOU L W, WANG L G, ZHANG H, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 458-467.
- [2] LUO W, ZHU L H, WANG N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 5(44): 1786-1791.
- [3] WANG N, ZHU L, WANG M, et al. Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H₂O₂ activated by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 78-83.
- [4] XU L, WANG J. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(18): 10145-10153.
- [5] 詹艳慧, 林建伟, 王虹, 等. 四氧化三铁-沸石复合材料去除水中铍和磷酸盐研究[J]. *上海海洋大学学报*, 2013, 22(3): 376-383.
- [6] 王瑞钰, 刘潇阳, 张孝亮, 等. 四氧化三铁-石墨烯复合芬顿催化剂用于染料脱色的研究[J]. *自然科学版*, 2015, 41(5): 588-592.
- [7] SONG S Q, YANG H X, RAO R C, et al. High catalytic activity and selectivity for hydroxylation of benzene to phenol over multi-walled carbon nanotubes supported Fe₃O₄ catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375(2): 265-271.
- [8] AHMAD J J, BABAK K, NEAMT J, et al. Heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 323-333.
- [9] 胡涛, 钱运华, 金叶玲, 等. 凹凸棒土的应用研究[J]. *中国矿业*, 2005, 14(10): 73-76.
- [10] WANG W B, TIAN G Y, ZHANG Z F, et al. A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high-efficient adsorption of methylene blue and Cu(II) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 265: 228-238.
- [11] HAN S W, YU H M, YANG T T, et al. Magnetic activated-ATP@Fe₃O₄ nanocomposite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of ethidium bromide[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 60-70.
- [12] JIE L, ZHAO Z W, SHAO P H, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 854-861.
- [13] XU J M, WEI L, YIN Q F, et al. Direct electron transfer and bioelectrocatalysis of hemoglobin on nano-structural attapulgite clay-modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 170-176.

- [14] MENG J H, YANG G Q, YAN L M, et al. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4 [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66(2): 109-113.
- [15] WILSON D, LANGELL M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe_3O_4 nanoparticles as a function of temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 6-13.
- [16] PALIMI M J, ROSTAMI M, MAHDAVIAN M, et al. Surface modification of Fe_2O_3 nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/ Fe_2O_3 nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 60-72.
- [17] REITZ C, SUCHOMSKI C, CHAKRAVADHANULA V S K, et al. Morphology, microstructure, and magnetic properties of ordered large-pore mesoporous cadmium ferrite thin film spin glasses[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(7): 3744-3754.
- [18] BRIGGS D, BEAMSON G. XPS studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(11): 1517-1523.
- [19] WANG X, WANG L Y, HE X W, et al. A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition[J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 327-332.
- [20] MIKHAYLOVA M, KIM D K, BOBRY SHEVA N, et al. Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: Dependence on surface modification[J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2472-2477.
- [21] 柴琴琴, 呼世斌, 刘建伟, 等. 有机改性对凹凸棒黏土吸附四环素类抗生素的影响[J]. *中国环境监测*, 2018, 34(5): 100-108.
- [22] LONG A H, YANG L, ZHANG H. Degradation of toluene by a selective ferrous ion activated persulfate oxidation process[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(3): 1033-1039.
- [23] GONZALEZ-OLMOS R, MARTIN M J, GEORGI A, et al. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 51-58.
- [24] WANG S, ZHOU N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 156-162.
- [25] ELIZABETH G G, MORA M L, MARCO J F, et al. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 86: 153-161.
- [26] HUA Z, TIAN Y, QI Y, et al. Degradation of landfill leachate compounds by persulfate for groundwater remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 307: 399-407.
- [27] LI H, WAN J, MA Y, et al. Reaction pathway and oxidation mechanisms of dibutyl phthalate by persulfate activated with zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 889-897.

- [28] ZOU X L, ZHOU T, MAO J, et al. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 36-44.
- [29] LIANG H Y, ZHANG Y Q, HUANG S B, et al. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 384-391.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Catalytic degradation of tetracycline by ATP@Fe₃O₄ composite material activated persulfate

MA Xixi¹, WU Tianwei¹, ZHAO Mingyue¹, HOU Jianhua^{1,2}, WANG Shengsen^{1,2}, FENG Ke^{1,2}, WANG Xiaozhi^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China

2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Organic Solid Waste Recycling, Nanjing 210095, China

*Corresponding author, E-mail: xzwang@yzu.edu.cn

Abstract Ferroferric oxide (Fe₃O₄) nanoparticles were supported on attapulgite (ATP) by co-precipitation method, and a heterogeneous Fenton-like catalyst ATP@Fe₃O₄ with both adsorption and catalytic properties was prepared. SEM (scanning electron microscope), XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), VSM (vibrating sample magnetometer) were used to characterize the structure of ATP@Fe₃O₄, and the degradation of tetracycline (TC) by ATP@Fe₃O₄ activated persulfate (PS) were studied. The results showed that the ATP@Fe₃O₄ composite was a powerful catalyst for the activation of persulfate to generate sulfate radicals (SO₄⁻), which could greatly improve the degradation of TC in aqueous solution by PS. At the PS concentration of 10 mmol·L⁻¹ and the ATP@Fe₃O₄ dosage of 1.5 g·L⁻¹, the degradation rate of tetracycline solution with initial concentration of 80 mg·L⁻¹ and pH 3.9 reached 98.75% after 90 min. This study also discussed tetracycline removal mechanism by the ATP@Fe₃O₄/PS system. The Fe₃O₄ particles supported on the ATP surface and the partially dissolved Fe²⁺ in the water catalyzed PS to form SO₄⁻, which oxidized TC to CO₂, H₂O and intermediates. This study results provide theoretical basis and reference for the application of catalytic materials.

Keywords ATP; Fe₃O₄; co-precipitation method; catalyst; persulfate; degradation of tetracycline